## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS PCT

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIÓNALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE voir la notification de trans	mission du rapport de recherche internationale et, le cas échéant, le point 5 ci–après
4667/00/AR	A DONNER	
Demande internationale n°	Date du dépôt international (jour/mois/année)	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)
PCT/FR 01/01700	31/05/2001	02/06/2000
Déposant		
	d	•
INSTITUT FRANCAIS DU PETR	ØLE et al.	
	onale, établi par l'administration chargée de la re e copie en est transmise au Bureau internationa	
acposant somomomom a rando ro. om	•	··· :
Ce rapport de recherche internationale co		
X II est aussi accompagné d	d'une copie de chaque document relatif à l'état c	de la technique qui y est cité.
Base du rapport		
a. En ce qui concerne la langue, la	recherche internationale a été effectuée sur la b posée, sauf indication contraire donnée sous le	
la recherche international	e a été effectuée sur la base d'une traduction de	e la demande internationale remise à l'administration
la recherche internationale a été e contenu dans la demande	es de nucléotides ou d'acides aminés divulgu effectuée sur la base du listage des séquences e internationale, sous forme écrite. e internationale, sous forme déchiffrable par ord	
	dministration, sous forme écrite.	
remis ultérieurement à l'a	dministration, sous forme déchiffrable par ordina	ateur.
La déclaration, selon laqu divulgation faite dans la d	elle le listage des séquences présenté par écrit emande telle que déposée, a été fournie.	et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la
	elle les informations enregistrées sous forme de présenté par écrit, a été fournie.	échiffrable par ordinateur sont identiques à celles
2. Il a été estimé que certa	ines revendications ne pouvaient pas faire l'	objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. Il y a absence d'unité de	e l'invention (voir le cadre II).	
4. En ce qui concerne le <b>titre,</b>		
	u'il a été remis par le déposant.	•
	administration et a la teneur suivante:	
:		
		-
5. En ce qui concerne l'abrégé,		
X   le texte est approuvé tel α	u'il a été remis par le déposant	
le texte (reproduit dans le		mément à la règle 38.2b). Le déposant peut ompter de la date d'expédition du présent rapport
6. La figure <b>des dessins</b> à publier avec		<u></u>
suggérée par le déposant		X Aucune des figures n'est à publier.
parce que le déposant n'a	, , ,	n est à publict.
parce que cette figure car	actérise mieux l'invention.	

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 01/01700

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J20/34 B01D53/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 730 424 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 5, ligne 22 - ligne 23;	1,3-9, 13,14, 16-19
	revendications 1,8 page 5, ligne 34 - ligne 35 page 7, ligne 4 - ligne 8 page 5, ligne 7 - ligne 13 page 7, ligne 22 - ligne 25	
Y	FR 2 587 236 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 20 mars 1987 (1987-03-20) cité dans la demande page 8, ligne 32 - ligne 34; revendication 9	1,3-8, 13,14, 16-19
	page 9, ligne 7 - ligne 12 revendication 1/	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  'P' document publié avant la date de dépôt international, mais	'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention 'X' document particulièrement pertinent; l'invent iton revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément 'Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier '&' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 septembre 2001	26/09/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hilgenga, K

		,	•** • • • • •

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 01/01700

	CCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 6 030 597 A (J.S. BUCHANAN) 29 février 2000 (2000-02-29) colonne 7, ligne 46 - ligne 67 colonne 11, ligne 9 - ligne 15	1,9
A	US 4 101 641 A (I. POLL) 18 juillet 1978 (1978-07-18) le document en entier	1,14
A	DE 29 44 754 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 14 mai 1980 (1980-05-14)	
4	US 5 229 091 A (J.S. BUCHANAN) 20 juillet 1993 (1993-07-20)	
١	US 3 764 665 A (W. GROENENDAAL) 9 octobre 1973 (1973-10-09)	
		,
. 1		

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No PCT/FR 01/01700

	<del></del>			017,017,00
Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	1	Membre(s, la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2730424 A	14-08-1996	FR	2730424 A1	14-08-1996
•		DE	69609092 D1	10-08-2000
		DE	69609092 T2	09-11-2000
		EP	0727253 A1	21-08-1996
	- ,			
		ES	2150080 T3	16-11-2000
		JP .	8290056 A	05-11-1996
		US	5730781 A	24-03-1998
FR 2587236 A	20-03-1987	FR	2587236 A1	20-03-1987
		CA	1288215 A1	03-09-1991
		DE	3664727 D1	07-09-1989
		EP	0215709 A1	25-03-1987
	,	JP	2050768 C	10-05-1996
		JP	7071616 B	02-08-1995
		JP	62068527 A	28-03-1987
		US	4725417 A	16-02-1988
US 6030597 A	29-02-2000	AU	2213899 A	26-07-1999
	. 23 32 2333	EP	1060000 A1	20-12-2000
		WO	9934900 A1	15-07-1999
			9934900 A1	15-0/-1999
US 4101641 A	18-07-1978	NL-	7605736 A	30-11-1977
DE 2944754 A	14-05-1980	CA	1136384 A1	30-11-1982
		DE	2944754 A1	14-05-1980
		JP	55070324 A	27-05-1980
		NL	7908098 A	07-05-1980
US 5229091 A	20-07-1993	AU	4103793 A	18-11-1993
03 3229091 F	20-07-1993			
		CA	2118120 A1	28-10-1993
<i>.</i>		EP	0636107 A1	01-02-1995
		JP	7505856 T	29-06-1995
		SG	44573 A1	19-12-1997
		WO	9321107 A1	28-10-1993
	•	US	5591417 A	07-01-1997
		US	5458861 A	17-10-1995
	•			
		US	5514351 A	07-05-1996
		US	5547648 A	20-08-1996
		US	5728358 A	17-03-1998
US 3764665 A	09-10-1973	NL	7102211 A	22-08-1972
•		ΑT	319274 B	10-12-1974
		AU	466494 B	30-10-1975
		AU	3911672 A	23-08-1973
		BE	779165 A2	10-08-1972
		CA	979184 A1	09-12-1975
	,	CH	593208 A5	30-11-1977
		CS	155109 B2	30-05-1974
	•	DD	95364 A5	05-02-1973
		DE	2207515 A1	31-08-1972
		ES	399876 A1	16-11-1974
		FR	2127024 A5	13-10-1972
	•	GB	1363164 A	14-08-1974
		ΙT	947666 B	30-05-1973
		JP	56031281 B	20-07-1981
		SE	380507 B	10-11-1975
		SU	778702 A3	07-11-1980
			110104 73	0/ 11 1200
	•	ZA	7201048 A	25-10-1972

		3	e)	•/~ . •/

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.: PCT/FR 01/01700

#### PRELIMINARY SEARCH REPORT

C. DOCU Category	MENTS CONSIDERED PERTINENT  Document reference indicating pertinent parts where applicable
Y	FR 2,730,424 A (Institut Français du Pétrole) August 14, 1996 (19969-08-14) Cited in application Page 5, line 22 – line 23; Claims 1, 8 Page 5, line 34 – line 35 Page 7, line 4 – line 8 Page 5, line 7 – line 13 Page 7, line 22 – line 25
Y	FR 2,587,236 A (Institut Français du Pétrole) March 20, 1987 (1987-03-20) Cited in application Page 8, line 32 – line 34; claim 9 Page 9, line 7 – line 12; claim 1

Date on which international search actually completed September 19, 2001	Issue date of this international search report 09/26/2001
	Authorized official K. Hilgenga

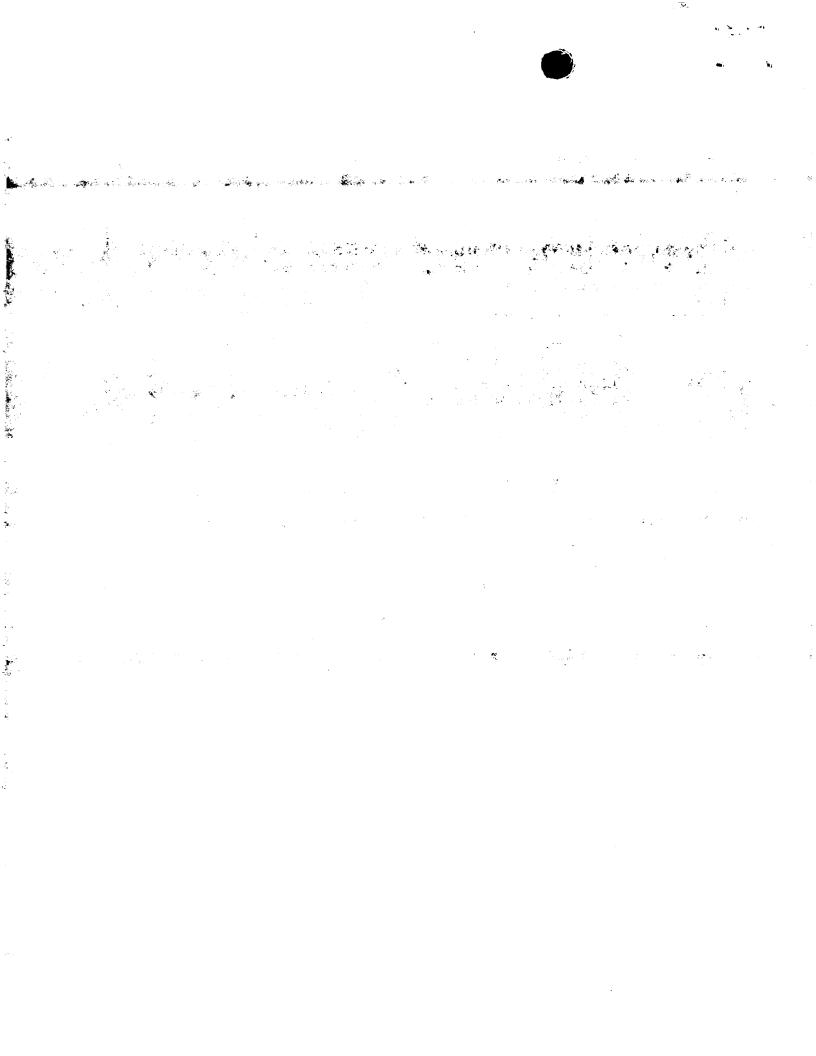
1			<b>.</b>
	·		
		·	
	,		
		·	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.: PCT/FR 01/01700

C(cont.). ] Category	DOCUMENTS CONSIDERED PERTINENT  Document reference indicating pertinent parts where applicable	
Y	US 6,030,597 A (J.S. Buchanan) February 29, 2000 (2000-02-29) Column 7, line 46 – line 67 Column 11, line 9 – line 15	
A	US 4,101,641 A (I. Poll) July 18, 1978 (1978-07-18) Entire document	
A	DE 29 44 754 A (Exxon Research and Engineering) May 14, 1980 (1980-05-14)	
A	US 5,229,091 A ((J.S. Buchanan) July 20, 1993 (1993-07-20)	
A	US 3,764,665 A (W. Groenendaal) October 9, 1973 (1973-10-09)	

Page 2 of 2





## REQUÊTE

Réserve à l'office récepteur			
Reserve a Connect receptour			
	•		
Demande internationale nº		·	
Date du dépôt international	=		
Nom de l'office récepteur et "Demande internation	onale PCT"		

	Date du depot internation	ai
Le soussigné requiert que la présente demande		
internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.	Nom de l'office récepteur	et "Demande internationale PCT"
cooperation on matters as sieves.	Dáfáranca du desgiar du s	déposant ou du mandataire (facultarif)
	(12 caractères au maximum)	4667/00/AR
THE DE ANNUE VIEW DOOLEDE	ET DISPOSIT	
Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION PROCEDE D'ABSORBANTS USES ISSUS DU TRAITEMEN		
DARZOHRAMIZ OZEZ 12202 DO LUVILEMEN	I DEG I OMEEG DE	GENERAL ESTIGNATES
Cadre n° II DÉPOSANT		
	onne morale désignation	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son a n'est indiqué ci-dessous.)	e nom du pays. Le pays de omicile si aucun domicile	Cette personne est aussi inventeur.
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		n° de téléphone
1 & 4 avenue de Bois Préau	•	01 47 52 60 00
92852 Rueil-Malmaison cedex		nº de télécopieur
FRANCE		01 47 52 70 03
	,	n° de téléimprimeur
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'Éta	t):
FRANCE	FRANCE	<u> </u>
Cette personne est déposant pour : tous les États dédeposant pour : tous les États dédesignés tous les États-Unis d'		Inis d'Amérique les États indiqués dans le cadre supplémentaire
Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S))	INVENTEUR(S)	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une per officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son	le nom du pays. Le pays de domicile si aucun domicile	Cette personne est :
n'est indique ci-dessous.)		déposant seulement
LEBAS Etienne		
RN 7 Les Pins		déposant et inventeur
38200 Seyssuel   FRANCE		
	•	inventeur seulement (Si cette case est cochée,
		ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'Éta	at):
FRANCE	FRANCE	
Cette personne est tous les États tous les États des		Unis d'Amérique les États indiqués dans le cadre supplémentaire
deposan pour .		
Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COI		POUR LA CORRESPONDANCE
La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée po des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comm	e:	mandataire représentant commun
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une person complète. L'adresse doit comprendre le code postal et l	ne morale, désignation officielle	n° de téléphone
Complete. L'adresse doit comprenare le code postat et l'	e nom au pays.j	01 47 52 60 00
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		n° de télécopieur
1 & 4 avenue de Bois Préau		01 47 52 70 03
92852 Rueil-Malmaison cedex	•	nº de téléimprimeur
FRANCE		
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Adresse pour la correspondance : cocher cette case lors et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adre	que aucun mandataire ni rep esse spéciale à laquelle la c	orrespondance doit être envoyée.

Feuille nº 2

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUT	TRE(S)) INVENTEUR(S)
•	ette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom: pour une perso officielle complète. L'adresse doit comprendre le côde postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son do n'est indiqué ci-dessous.)  MARTIN Gérard	onne morale, désignation nom du pays. Le pays de omicile si aucun domicile  Cette personne est :  déposant seulement
La Petite Colline 63 Chemin de Putet	déposant et inventeur
69230 Saint Genis Laval FRANCE	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'État) : FRANCE	Domicile (nom de l'État) : FRANCE
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés les États-Unis d'Ar	mérique seulement le cadre supplémentaire
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une perso officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son do n'est indiqué ci-dessous.)	onne morale, désignation nom du pays. Le pays de omicile si aucun domicile  Cette personne est :
STREICHER Christian	déposant seulement
10 rue Massena  92500 Rueil-Malmaison	déposant et inventeur
FRANCE	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'État) : FRANCE	Domicile (nom de l'État) : FRANCE
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés tous les États désignés les États-Unis d'Ai	gnés sauf mérique les États-Unis d'Amérique les États indiqués dans le cadre supplémentaire
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une perso officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son de n'est indiqué ci-dessous.)	conne morale, désignation en morale, designation en morale, designation en morale en morale, designation en morale
	déposant et inventeur
	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'État):
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés tous les États désignés les États-Unis d'A	Amérique seulement le cadre supplementaire
Nom et adresse: (Nom de famille suivi du prénom; pour une pers officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son d n'est indiqué ci-dessous.)	conne morale, désignation e nom du pays. Le pays de lomicile si aucun domicile Cette personne est :  déposant seulement
	déposant et inventeur
	inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)
Nationalité (nom de l'État) :	Domicile (nom de l'État) :
Cette personne est déposant pour : tous les États désignés les États désignés les États-Unis d'A	gnés sauf les États-Unis d'Amérique les États indiqués dans Amérique seulement le cadre supplémentaire
D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une aut	re feuille annexe.



	re nº				
Les	désig	nations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.	a) (c	oche	r les cases appropriées; une au moins doit l'être):
Bre	vet r	égional			A NATURAL MATE Magambigue SD Soudan
		SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ République-Unie de 12	ınzar	iie, U	Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Soudan, G Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État
K		Durant auragion AM Arménia A7 Azerbaïdian RV Réla	rus, l tan e	KG k t tout	Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, autre État qui est un État contractant de la Convention sur
		Brevet européen: AT Autriche, BE Belgique, CH DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR Fra LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portuga de la Convention sur le brevet européen et du PCT	ance al, SE	, GI E Suè	Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, 3 Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, de, TR Turquie et tout autre État qui est un État contractant
		Brevet OAPI: BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guiné TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État me de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne	e-Bi emb <i>point</i>	ssau, ré de illée)	ique centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme
Bre	evet 1	ational (si une autre forme de protection ou de traitement est soi	_		
K	ΑE	Émirats arabes unis		LC	Sainte-Lucie
		Antigua-et-Barbuda	=		Sri Lanka
	$\mathbf{AL}$	Albanie			Liberia
K	AM	Arménie			Lesotho
K	ΑT	Autriche			Lituanie
K	$\mathbf{AU}$	Australie	_		Luxembourg
	AZ	Azerbaïdjan			Lettonie
	BA	Bosnie-Herzégovine	K	MA	Maroc
		Barbade		MD	République de Moldova
		Bulgarie			Madagascar
		Brésil			Ex-République yougoslave de Macédoine
		Bélarus			Mongolie
O	BZ	Belize			Malawi
K		Canada			Mexique
		et LI Suisse et Liechtenstein			Mozambique
	CN	Chine			Norvège
	CR	Costa Rica			Nouvelle-Zélande
K	CU	Cuba		PL	Pologne
E	CZ	République tchèque			Portugal
	DE	Allemagne			Roumanie
K	] DK	Danemark			Fédération de Russie
		I Dominique	_	SD	Soudan
I K	] DZ	Algérie	_	SE	Suède
		Estonie	=		Singapour
		Espagne	KI		Slovénie
	] FI	Finlande	瓦	SK	Slovaquie
K	] GB	Royaume-Uni			Sierra Leone
K	] GE	Grenade	K		Tadjikistan
E	] GE	Géorgie	K	TM	Turkménistan
E	] GI	Ghana	_		Turquie
E	] GN	1 Gambie		TT	
E	] HE	Croatie	_	ıΖ	République-Unie de Tanzanie Ukraine
E	) HT	Hongrie		UA	Outpands
K	] ID	Indonésie	E E		Ouganda
	] IL	Israël			•
1 =	IN [	Inde		UZ.	Ouzbékistan
	] IS	Islande	듸	VN	Viet Nam
	] JP	Japon		YU	Yougoslavie
E	K	Kenya			Afrique du Sud
K	] K(	Kirghizistan			Zimbabwe
	ј кі	République populaire démocratique de Corée	Ca	ise ré	servée pour la désignation d'États qui sont devenus parties au
	i KI	République de Corée	_		près la publication de la présente feuille :
8	] K	Kazakhstan			
I	)écla	ration concernant les désignations de précaution : outre	les d	lésigi	nations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément
S	upple	mentaire comme étant exclue de la portée de cette déclar	ation 'est	ı. Le nas c	CT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre déposant déclare que ces désignations additionnelles sont onfirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter
ارا	le la d	ate de priorité doit être considérée comme retirée par le dép arvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)	osan	tàl'	expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes)

	e de la companya de l

Feuille nº .4....

Cadre nº VI REVENDIO	CATION DE PRIOF	UTÉ		D'autres reve indiquées dan	endications de priorité sont ns le cadre supplémentaire.
Date de dépôt	Numéro		Lorsque	la demande antérieure es	st une :
de la demande antérieure (jour/mois/année)	de la demande anté	rieure	demande nationale : pays	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 2 juin 2000 (02/06/00)	00/07121		FRANCE		
(2)	:	-			
(3)					
antérieures (seulement si la présente demande inte	la demande antérieu grnationale, est l'offic	re a éte e réce <u>p</u>	é déposée auprès de l'offic oteur) indiquées ci-dessus	ce qui, aux fins de au(x) point(s) : 00/0	orme de la ou des demandes 7121
* Si la demande antérieure est un de Paris pour la protection de la p	e demande ARIPO, il es propriété industrielle pou	obliga lequel	toire d'indiquer dans le cadr cette demande antérieure a é	e supplémentaire au moins : té déposée (règle 4.10.b)ii)).	un pays partie à la Convention Voir le cadre supplémentaire.
Cadre nº VII ADMINIST	TRATION CHARGI	E DE	LA RECHERCHE INT	ERNATIONALE	
Choix de l'administration ch internationale (ISA) (si pi chargées de la recherche interni pour procéder à la recherche l'administration choisie; le cod utilisé):	lusieurs administratio ationale sont compétent internationale, indiqu	ns ce es cho er pe Da	tte recherche (si une rec argée de la recherche intern ate (jour/mois/année)	herche antérieure aété e ationale ou demandée à ce Numéro	ne antérieure; mention de iffectuée par l'administration tte dernière):  Pays (ou office régional)  FRANCE
ISA/			2 mars 2001	FA 590051	FRANCE
	EAU; LANGUE DE	~			
La présente demande internat le nombre de feuilles suivant requête description (sauf partie réserv	1: 1. 2.	i fe	s elements coches ci-apres uille de calcul des taxes puvoir distinct signé opie du pouvoir général;		te demande internationale :
au listage des séquences)			eplication de l'absence d'u		,
revendications			ocument(s) de priorité ind	•	VI au(x) point(s):
abrégé	: 1		aduction de la demande ir		and the second s
dessins  partie de la description réserv au listage des séquences	rée	b	dications séparées concer iologique déposés stage des séquences de nu	•	
Nombre total de feuilles		d.	échiffrable par ordinateur		
	22 9		utres éléments (préciser) :	copie du rapport de reci	ierche nançais
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé:		d	angue de dépôt de la emande internationale : fr	ançais	
Cadre nº IX SIGNATU	IRE DU DÉPOSANT	OUI	DU MANDATAIRE		
À côté de chaque signature, andique Dé	partement Breve	zarwi ets	an apparait pas diaireme.	TUT FRANÇAIS DU	PETROLE
_	4)/			et 4 avenue de Boi:	. 1
			9285	2 RUEIL-MALMAISO	ON CEDEX
	Alfréd ELMALEH Chei du Départemen			(France)	
		Rés	ervé à l'office récepteur		
Date effective de réception constituer la demande inte	n des pièces supposée mationale :	S			2. Dessins:
Date effective de réceptio rieure, mais dans les délais qui est supposé constituer	de documents ou de d	essins		<u> </u>	non reçus :
4. Date de réception, dans le demandées selon l'article		ns ———			
5. Administration chargé internationale (si plusieur	e de la recherche s sont compétentes) :	ISA	/ 6. [	Transmission de la jusqu'au paiement	copie de recherche différée de la taxe de recherche.
Date de réception de l'exe original par le Bureau intern	emplaire ational :	Réser	vé au Bureau internationa		

		41	
			i

#### ERFINDERNENNUNG / DESIGNATION OF INVENTOR / DESIGNATION DE L'INVENTEUR

(falls Anmelder nicht oder nicht allein der Erfinder



nandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Zeichen des Anmelders oder Vertreters Applicant's or representative's reference Référence du demandeur ou du mandataire (max. 15 Positionen / max. 15 spaces / 15 caractères au maximum) 4667/00/AR

Nr. der Anmeldung oder, falls noch nicht bekannt, Bezeichnung der Erfindung Application  $N^\circ$  or, if not yet known, title of the invention  $N^\circ$  de la demande ou, si ce dernier n'est pas encore connu, titre de ,invention

"Procédé et dispositif de régénération d'absorbants usés issus du traitement des fumées de générateurs thermiques"

In Sachen der obenbezeichneten europäischen Patentanmeldung nennt (nennen) der (die) Unterzeichnete(n) <sup>1</sup> In respect of the above European patent application I (we), the undersigned <sup>1</sup> En ce qui concerne la demande de brevet européen susmentionnée le (s) soussigné(s) <sup>1</sup>

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE Département Brevets 1 & 4, avenue de Bois Préau 92852 Rueil-Malmaison - France

Représenté par MM. Alfred ELMALEH, François ANDREEFF ou Jean COADOUR

als Erfinder <sup>2</sup>: do hereby designate as inventor(s) <sup>2</sup>: désigne(nt) en tant qu'inventeur(s) <sup>2</sup>:

Etienne LEBAS

demeurant: RN 7 Les Pins, 38200 Seyssuel, France

**Gérard MARTIN** 

demeurant : La Petite Colline, 63 Chemin de Putet, 69230 Saint Genis Laval, France

Christian STREICHER

demeurant: 10 rue Massena, 92500 Rueil-Malmaison, France

(les autres inventeurs sont mentionnés sur une feuille supplémentaire).

	Der (Die) Anmelder hat (haben) das Recht auf da The applicant(s) has (have) acquired the right to Le(s) demandeur(s) a (ont) acquis le droit au bre	the Europ	ean patent <sup>3</sup>	
X	gemäß Vertrag vom under an agreement dated par contrat en date du 01/08/95 01/01/93, 04/09/89		als Arbeitgeber as employer(s) en qualité d'employeur(s)	durch Erbfolge as successor(s) in title par transfert successoral

(Weitere Erfinder sind auf einem gesonderten Blatt angegeben) / (Additional inventors indicated on supplementary sheet) /

Ort/Place/Lieu Rueil-Malmaison, France

Unterschritt(en) ( UNTER ANCAIS VALUE ( TO CE) Signature(s) of applicant(s) or representative(s) / Signature(s) du (des) demandeur(s) ou du (des) mandataire(s) et 4 avenue de Bois-Preau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (France)

IMSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
Département Brevets

Alfred ELMALEH

Chef du Département

Name des (der) Unterzeichneten bitte mit schreibmaschme wiedemoren. Bei junsischen Personen bitte die Stellung des (der) Unterzeichneten innerhalb der Gesellschaft mit Schreibmaschine angeben / Please type name under signature in case of legal persons, the position of the signer within the company should also be typed / Le ou les noms des signataires doivent être également dactylographiés. S'il s'agit d'une personne morale, la position occupée au sein de celle-ci par le ou les signataires sera indiquée à la machine

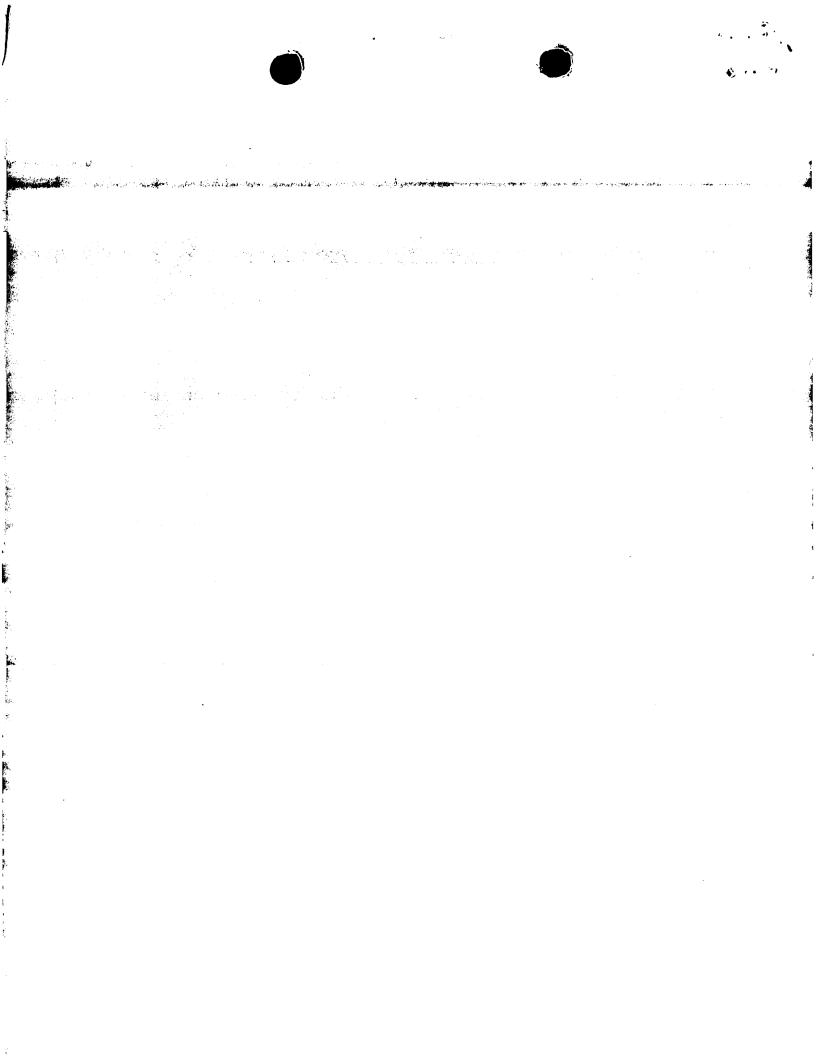
Fußnoten befinden sich auf der Rückseite / Footnotes overleaf / Le texte des renvols figure au verso

EPA/EPO/OEB Form 1002 04.89

bitte wenden/ P.T.O. / T.S.V.P.

Cette feuille ne fait p	nde internationale ni ne comp
PCT	Réservé à l'office récepteur

FEUILLE DE CALCUL DES TAXES	Demande internationale n°
Annexe de la requête	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4667/00/AR	Timbre à date de l'office récepteur
Déposant INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
CALCUL DES TAXES PRESCRITES	
1. TAXE DE TRANSMISSION	. 400,00 T
2. TAXE DE RECHERCHE	6198,79 S
Recherche internationale à effectuer par (Si plusieurs administrations chargées de la recherche internation compétentes en ce qui concerne la demande internationale, inscrire le nom qui est choisie pour la recherche internationale.)	ale sont de celle
3. TAXE INTERNATIONALE	
Taxe de base  La demande internationale contient 22 feuilles.	
30 premières feuilles	b1
x =	b2
feuilles suivantes montant additionnel	
Additionner les montants portés dans les cadres b1 et b2 et inscrire le total dans le cadre B	82.86 B
Taxes de désignation  La demande internationale contient 87 designations.	
	463.44 D
nombre de taxes de montant de la taxe de désignation désignation dues (maximum 6)	
Additionner les montants portés dans les cadres B et D, et inscrire le total dans le cadre I	6146.30 I
internationale. Lorsque le déposant a (ou tous les déposants ont) dro réduction, la somme devant figurer sous I est égale à 25 % de la soi montants figurant sous B et D.)	it à cette mme des
4. TAXE AFFÉRENTE AU DOCUMENT DE PRIORITÉ (le cas éch	éant) . 100.00 P
5. TOTAL DES TAXES DUES Additionner les montants portés dans les cadres	12845.09
T, S, I et P, et inscrire le résultat dans le cadre TOTAL	
Les taxes de désignation seront payées ultérieurement.	
MODE DE PAIEMENT	
autorisation de débiter un compte traite bancaire de dépôt (voir ci-dessous)	coupons
chèque espèces	autres (préciser):
mandat postal timbres fiscaux	
AUTORISATION CONCERNANT UN COMPTE DE DÉPÔT (les	offices récepteurs ne permettent pas tous l'utilisation de ce mode de paiement)
. —	de dépôt du total des taxes indiqué ci-dessus.
récepteur le permettent) est autori	ne si les conditions relatives aux comptes de dépôt établies par l'office sé à débiter mon compte de dépôt de tout montant manquant – ou à le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus.
est autorisé à débiter mon compte de priorité et à sa transmission au	de dépôt du montant de la taxe afférente à l'étabilissement du document Bureau international de l'OMPI.
239 30/05/01	
Numéro du compte de dépôt Date (jour/mois/année)	Signature Affred ELMALEH



## (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



### 

(43) Date de la publication internationale 6 décembre 2001 (06.12.2001)

**PCT** 

## (10) Numéro de publication internationale WO 01/91900 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: **B01J 20/34**, B01D 53/50
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01700

- (22) Date de dépôt international: 31 mai 2001 (31.05.2001)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/07121

2 juin 2000 (02.06.2000) FR

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): INSTI-TUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LEBAS, Etienne [FR/FR]; RN 7 les Pins, F-38200 Seyssuel (FR). MARTIN, Gérard [FR/FR]; la Petite Colline, 63, chemin de Putet, F-69230 Saint Genis Laval (FR). STREICHER, Christian [FR/FR]; 10, rue Massena, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

- (74) Mandataire: ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se réfèrer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REGENERATING USED ABSORBENTS DERIVED FROM TREATMENT OF THERMAL GENERATOR FUMES

(54) Titre: PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGENERATION D'ABSORBANTS USES ISSUS DU TRAITEMENT DES FU-MEES DE GENERATEURS THERMIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a method and a device for regenerating used absorbent derived from a desulphurizing zone or from a gas containing sulphur oxides, comprising regeneration simultaneous with filtering of said absorbent, in reducing atmosphere, and which further consists in partial combustion of a regenerating gas upstream of the regeneration process, and in mixing the products of said partial combustion with the used absorbent before the regeneration-filtering step.

(57) Abrégé: Procédé et dispositif de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou d'un gaz contenant des oxydes de soufre, comprenant une régénération simultanée à un filtrage dudit absorbant, en atmosphère réductrice, et dans lequel on réalise en outre une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de la régénération, et à mélanger les produits de ladite combustion partielle avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.



WO 01/91900 PCT/FR01/01700

# 5 PROCEDE ET DISPOSITIF DE REGENERATION D'ABSORBANTS USES ISSUS DU TRAITEMENT DES FUMEES DE GENERATEURS THERMIQUES

La présente invention concerne le domaine de la combustion et plus particulièrement celui de la régénération des absorbants utilisés pour traiter les produits issus de la combustion.

10

15

20

Le brevet français FR-2 636 720, déposé au nom de la demanderesse divulgue une chaudière dans laquelle des agents désulfurants sont injectés dans une zone spécifique, dite chambre de désulfuration, intercalée entre la chambre de combustion et la zone de récupération de chaleur par échange convectif. Les agents désulfurants prévus dans cette installation sont préférentiellement des absorbants calciques non régénérables, tels que chaux ou calcaires, ou encore des résidus industriels à forte teneur en carbonate de calcium (écumes de sucrerie, écumes de papeterie, etc...).

Différents perfectionnements ont été apportés à ce type de chaudières afin d'en augmenter le rendement thermique tout en ayant le rendement le plus élevé possible pour le piégeage des oxydes de soufre notamment.

Un perfectionnement, illustré dans le brevet français FR-2 671 855, a consisté à utiliser des absorbants dits "régénérables" qui sont régénérés

15

20

25

dans un régénérateur placé en aval de la chaudière, après le dépoussiéreur final.

2

Ce perfectionnement, qui conserve les avantages des installations utilisant des absorbants non régénérables, notamment au plan de la désulfuration, permet en outre de limiter très sensiblement les quantités d'absorbant usé à mettre en décharge, ce qui est très favorable à la qualité de l'environnement.

De plus, la diminution très importante des quantités d'absorbant usé à éliminer permet d'envisager des traitements d'inertage à des coûts non prohibitifs.

Dans l'installation qui vient d'être décrite, il est suggéré que la régénération de l'absorbant puisse s'effectuer grâce à un lit fluidisé ou éventuellement à l'aide d'un four tournant.

Un perfectionnement, illustré dans le brevet français FR-2 730 424, propose de réaliser la régénération en même temps que la filtration de l'absorbant usé, dans un réacteur unique.

Les procédés décrits ci-dessus proposent d'utiliser comme gaz de régénération un composé hydrogéné ou hydrocarboné ayant un nombre de carbone total inférieur à 10 tel que l'hydrogène, le méthane, l'éthane, le propane, l'isobutane et/ou un mélange desdits gaz. L'hydrogène est le gaz de régénération qui convient le mieux car il conduit au cokage le plus faible de l'absorbant. Toutefois son approvisionnement sur le site industriel, en raffinerie par exemple, peut poser problème. En effet, l'hydrogène n'est pas toujours disponible en quantité suffisante dans les raffineries, en particulier lorsque les opérations de conversion et d'hydrodésulfuration y sont importantes.

WO 01/91900

5

10

15

20

Par ailleurs les deux inventions précitées qui prévoient une régénération de l'absorbant nécessitent des équipements spécifiques coûteux et nombreux liés à l'étape de régénération.

3

La présente invention permet de supprimer des inconvénients et composants des installations antérieures tout en conservant un même rendement de régénération.

La régénération d'un absorbant de désulfuration par de l'hydrogène sulfuré a également été proposée dans le brevet FR 2 587 236. Par contre, aucun moyen de mise en œuvre de la réaction n'a été évoqué dans ce brevet.

La présente invention permet ainsi de minimiser le nombre d'équipements nécessaires à l'étape de régénération en proposant la combustion partielle du gaz de régénération en amont de la régénération et en combinant la réaction de régénération grâce à un moyen de combustion, comme par exemple un brûleur, situé de préférence à proximité de la zone de régénération et la filtration de l'absorbant. La proximité des moyens de préchauffage et de la zone de régénération/filtration permet en outre de limiter la manipulation et le transport des fumées corrosives contenant par exemple du sulfure d'hydrogène.

Elle permet en outre d'utiliser un gaz de régénération aisément disponible sur le site.

Par ailleurs, la nature même du gaz de régénération permet d'augmenter le taux de conversion de la réaction de régénération, comme il sera explicité ci-après.

10

15

20

D'autre part, aucun recyclage du gaz de régénération n'est nécessaire de sorte que tous les composants liés audit recyclage peuvent être supprimés.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou de tout gaz contenant des oxydes de soufre, ladite régénération étant simultanée à un filtrage dudit absorbant en atmosphère réductrice, dans lequel on réalise une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de ladite régénération et les produits de ladite combustion partielle sont mélangés avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.

Selon une autre caractéristique, le procédé consiste à mélanger un gaz de régénération additif pendant l'étape de régénération-filtration.

Préférentiellement, ledit gaz de régénération comprend de l'hydrogène sulfuré.

Avantageusement, il comprend, seul ou avec de l'hydrogène sulfuré, un hydrocarbure. L'introduction d'une fraction hydrocarbure dans le gaz de régénération permet l'augmentation sensible du dégagement d'hydrogène lors de l'oxydation partielle dudit gaz et favorise ainsi de manière avantageuse la régénération de l'absorbant. L'hydrocarbure utilisé est par exemple le méthane. Il est également possible selon l'invention d'opérer avec un gaz hydrocarbure tel le méthane dont au moins une fraction est préalablement partiellement oxydée avant mise en contact avec l'absorbant usé, et qui va ainsi générer un mélange CO/H2/CO2/H2O moins cokant pour l'absorbant que l'hydrocarbure seul.

Par ailleurs, les gaz issus de l'étape de régénération-filtration peuvent être refroidis.

10

15

20

Additionnellement, les gaz refroidis peuvent être envoyés vers une unité Claus.

Selon une caractéristique de l'invention, l'absorbant régénéré issu de l'étape de régénération-filtration est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une unité de stockage.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, l'absorbant régénéré est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une zone de désulfuration.

Il est connu d'utiliser comme catalyseur de la régénération les métaux nobles du groupe VIII, qui sont non seulement des promoteurs de captation du dioxyde de soufre par les absorbants solides à base, par exemple, d'oxyde de magnésium, mais également des catalyseurs de la réaction de régénération des absorbants, comme par exemple la réduction du sulfate de magnésium en oxyde de magnésium.

Si les métaux du groupe du platine ont pour avantage leur forte activité catalytique, il est connu de l'homme du métier que ladite activité diminue en raison de la dégradation d'un tel catalyseur à haute température (supérieure à environ 900°C). Parmi les causes les plus couramment citées pour cette dégradation des performances, le frittage du support ainsi que le frittage de la phase active et/ou son encapsulation par le support font partie de celles les plus couramment citées. Il est également connu que l'activité catalytique d'un catalyseur à base de palladium oscille entre 800 et 1000°C en raison de l'équilibre suivant :

$$PdO \Leftrightarrow Pd + 1/2O_{2}$$

Il a été trouvé selon la présente invention que l'oxyde de cuivre et de façon préférée l'oxyde de cérium présentaient une durée de vie très

15

20

supérieure à celle des catalyseurs utilisés dans l'art antérieur dans les conditions de température de ladite régénération. De manière surprenante, il a été mis à jour que l'oxyde de cuivre et/ou l'oxyde de cérium sont également non seulement des promoteurs de captation du dioxyde de soufre par les absorbants solides à base, par exemple, d'oxyde de magnésium, mais également des catalyseurs de la réaction de régénération des absorbants comme par exemple la réduction du sulfate de magnésium en oxyde de magnésium.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la régénération est donc effectuée en présence d'un catalyseur.

Le catalyseur utilisé pour la dite étape de régénération peut comprendre de l'oxyde de cuivre et de façon préférée de l'oxyde de cérium.

Avantageusement, l'absorbant usé peut être traité avant son mélange avec le gaz de régénération. Ce traitement peut consister en un fractionnement, réalisé par exemple à l'aide d'un cyclone en au moins deux fractions, certaines desdites fractions étant riches en catalyseur, les autres étant pauvres en catalyseur. Lesdites fractions riches en catalyseur sont préférentiellement recyclées vers une zone de désulfuration, et lesdites fractions pauvres en catalyseur sont soit directement envoyées vers la zone de régénération, soit avantageusement séparées en deux flux, l'un étant recyclé vers une zone de désulfuration, l'autre étant envoyé vers la zone de régénération.

En outre, l'absorbant usé peut être stocké provisoirement avant d'être mélangé avec le gaz de régénération.

L'invention a par ailleurs pour objet un dispositif de régénération d'absorbant usé issu du traitement des fumées d'un générateur thermique comprenant un moyen de régénération opérant en atmosphère réductrice

15

20

par mise en contact d'un gaz de régénération avec l'absorbant usé, associé à un moyen de filtration, ledit moyen comprenant une entrée pour l'absorbant usé, une sortie pour les gaz, une sortie pour l'absorbant régénéré.

De façon caractéristique, le dispositif comprend, en outre un moyen de combustion partielle du gaz de régénération et un moyen de mélange du gaz de régénération avec l'absorbant usé, placés en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération.

Par ailleurs, le moyen de régénération peut comprendre une entrée additionnelle pour un gaz de régénération.

10 En outre, le dispositif comprend un moyen de refroidissement des gaz sortant du moyen de régénération, dont l'entrée est reliée à la sortie des gaz.

De façon spécifique, le moyen de refroidissement peut comprendre une sortie reliée à une entrée d'une unité Claus.

De façon avantageuse, le dispositif selon l'invention comprend en outre un moyen de filtration destiné à séparer l'absorbant usé des effluents à basse température (T<500°C) et avant leur entrée dans le moyen de régénération-filtration, ledit moyen étant disposé en amont du moyen de régénération relativement au sens d'écoulement de l'absorbant.

De façon particulière, le dispositif selon l'invention comprend un moyen destiné à stocker l'absorbant usé, disposé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, faite à titre illustratif et nullement limitatif en référence à l'unique figure annexée.

10

15

20

25

Sur cette figure, la référence 1 indique un dépoussiéreur à travers lequel sont filtrées les fumées de sortie d'une chaudière ou d'un four ou encore d'un générateur thermique quelconque qui, spécifiquement, brûle des combustibles liquides ou gazeux soufrés.

La sortie d'une chaudière telle que décrite dans la demande de brevet FR 2 671 855 peut ainsi constituer l'entrée de l'élément filtrant 1. La sortie de tout autre moyen générant des effluents pollués et équipée des mêmes moyens de désulfuration des fumées peut bien entendu constituer l'entrée de l'élément 1.

Le dépoussiéreur 1, non indispensable toutefois au bon fonctionnement de l'invention, permet de réaliser une première séparation entre les fumées qui sortent par une cheminée 2, et l'absorbant usé ayant capté les oxydes de soufre.

Ainsi, l'absorbant usé est évacué gravitairement du moyen de filtration 1 par des lignes spécifiques 3 et 4. Des vannes 5 et 6 ou tout autre moyen équivalent placé sur les lignes 3 et 4 peuvent permettre de stocker temporairement l'absorbant usé dans l'élément 1. Une seule ligne d'évacuation 4 de l'absorbant usé peut être prévue sans sortir du cadre de l'invention.

En aval des moyens de vannage 5 et 6 un fluide porteur peut être mélangé à l'absorbant usé afin d'assurer son transport pneumatique. Selon un mode de réalisation de l'invention, une des lignes d'évacuation de l'absorbant usé (ligne 3) est utilisée pour recycler une partie de l'absorbant vers la chaudière. Dans tous les cas une ligne 4 est prévue pour transporter tout ou partie de l'absorbant vers une trémie de stockage 9 qui sert de tampon pour découpler le fonctionnement du régénérateur de celui du générateur thermique. Cette trémie sert aussi à augmenter l'étanchéité entre

10

15

20

25

le circuit des fumées(oxydant) et celui du gaz de régénération (réducteur), en évitant le passage de l'un à l'autre. On renforce ainsi la sécurité du dispositif en évitant les risques d'auto-inflammation ou d'explosion.

Le gaz de transport dans la ou les lignes 3, 4 peut être de l'air ou un gaz à faible teneur d'oxygène ou sans oxygène, comme des fumées, de façon à éviter la présence d'oxygène dans la trémie 9. Ceci permet d'éviter d'éventuels risques de combustion ou d'explosion si malencontreusement des gaz de régénération venaient à pénétrer dans ladite trémie 9. Ladite trémie 9 est préférentiellement prévue, mais non obligatoirement.

L'absorbant usé sort de la trémie 9 par une ligne 10 qui comporte par exemple une écluse rotative ou un moyen de vannage 11 et il est envoyé par transport pneumatique vers un réacteur-filtre 12. Le gaz utilisé pour le transport de l'absorbant usé est préférentiellement constitué du gaz de régénération, amené par une ligne 13 qui débouche dans la ligne 11. Ce gaz dit de régénération qui est à une température comprise entre 700 et 1500°C, et de préférence entre 900 et 1100°C, est obtenu préférentiellement par combustion partielle d'H2S dans un brûleur 14 placé sur la ligne 13. La chaleur sensible du gaz dans la ligne 13 suffit à chauffer l'absorbant usé avant son introduction dans le réacteur-filtre 12. Selon un autre mode de réalisation possible, l'absorbant usé peut être mélangé au gaz de régénération à l'entrée du réacteur-filtre. C'est par exemple le cas quand la ligne de liaison 13 entre le dispositif de combustion partielle du gaz de régénération 14 et le réacteur-filtre 12 est réduite à sa plus simple expression. Cette configuration permet de limiter les pertes thermiques par les parois et conduit à améliorer la performance énergétique globale de l'installation. Toujours avec ce même souci de réduire les pertes thermiques. on peut aussi mélanger l'absorbant usé et le gaz de régénération directement à l'intérieur du réacteur-filtre. Dans ce cas, le réacteur-filtre comprend une première zone de mélange alimentée par deux circuits

WO 01/91900 PCT/FR01/01700

5

10

distincts d'absorbant usé et de gaz de régénération ; cette première zone de mélange étant suivie par les éléments filtrants proprement dit.

10

L'essentiel de l'absorbant usé, entraîné par le gaz de transport, adhère aux éléments filtrants du réacteur-filtre 12 où il constitue un gâteau. Ce gâteau peut être régulièrement décolmaté à l'aide d'un dispositif 15 qui crée momentanément une contre-pression en aval des éléments filtrants grâce à une injection brutale d'une certaine quantité de gaz de régénération ou d'un gaz neutre tel que de l'azote. De façon préférentielle, le réacteur-filtre est constitué de plusieurs compartiments, chaque compartiment comprenant un ou plusieurs éléments filtrants. Avec cette configuration, on peut procéder au décolmatage des compartiments l'un après l'autre et non simultanément. Les à-coups sont ainsi minimisés; ce qui améliore la stabilité de l'unité et facilite sa conduite.

Le décolmatage fait tomber le gâteau dans la partie basse du 15 réacteur-filtre 12 où se constitue une accumulation.

Du gaz de régénération frais peut éventuellement être introduit dans la partie basse du réacteur-filtre 12 par une ligne spécifique 16. Il se constitue ainsi un pseudo lit fluidisé dans lequel se poursuit la réaction de régénération.

Le gaz de régénération sort du réacteur-filtre 12 par une ligne 17. Une partie de la chaleur sensible de ce gaz est récupérée dans un échangeur de chaleur 18 disposé sur la ligne 17. Cette chaleur peut par exemple servir à générer de la vapeur d'eau utilisée sur le site. L'échangeur de chaleur 18 peut avantageusement être équipé d'un moyen de récupération de soufre liquide, soufre liquide qui s'est formé lors de l'étape de combustion partielle du gaz de régénération et lors de la régénération de l'absorbant. Le soufre

**WO** 01/91900

5

10

15

20

25

PCT/FR01/01700

liquide est évacué par une ligne non représentée sur la figure, et va rejoindre par exemple le circuit d'une unité Claus.

Le gaz de régénération peut être repris en sortie de l'échangeur 18 par une ligne 19 pour être envoyé vers une unité Claus. Compte tenu de sa composition, le gaz de régénération peut être introduit directement au niveau du premier condenseur à soufre de l'unité Claus (non représentée).

Ainsi, la présente invention permet d'utiliser comme gaz de régénération de l'hydrogène sulfuré toujours présent en quantité importante dans les raffineries, et normalement traité dans une unité Claus pour être converti en soufre.

La présente invention permet donc d'augmenter la capacité de traitement de l'unité Claus en utilisant une partie de l'hydrogène sulfuré destiné à l'unité Claus pour la régénération de l'absorbant usé.

L'absorbant régénéré est évacué en partie basse du réacteur-filtre 12, par une ligne 20 qui comprend par exemple une écluse rotative et un éjecteur. Un gaz de transport pneumatique, via une ligne 21, débouche dans la ligne 20. L'absorbant régénéré peut par exemple être transporté vers la zone de désulfuration d'une chaudière ou bien vers un stockage temporaire.

Un effet bénéfique lié à l'invention est obtenu grâce à la combustion partielle de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz de régénération : la formation d'hydrogène par dissociation lors de la combustion de l'H2S permet d'enrichir le gaz de régénération en H2 ce qui permet d'augmenter le taux de conversion de la réaction de régénération.

D'autre part, le recyclage du gaz de régénération n'est plus nécessaire, ce qui permet de supprimer certains constituants tels qu'un ventilateur de tirage. En effet, l'effluent gazeux issu de la régénération de

25

l'absorbant peut être envoyé vers une unité Claus en amont ou en aval du premier condenseur.

Un exemple quantifié de mise en œuvre de l'invention va maintenant être décrit en relation avec le schéma de la figure annexée.

Un débit d'absorbant usé de 5094 kg/h est extrait du dépoussiéreur 1 par la ligne 4. Cet absorbant a un taux de sulfatation massique de 58 % et une température de 180°C. Il est envoyé par transport pneumatique dans la trémie 9 en utilisant comme fluide de transport 5100 kg/h de fumées désulfurées.

Un débit d'H2S de 3510 kg/h est introduit dans le brûleur 14 où il est partiellement oxydé par un débit d'air de 4000 kg/h. Les fumées obtenues sont évacuées par la ligne 13. Elles sont à une température de 1128°C et contiennent 15 % poids d'H2S, 0,4% poids d'H2, 1,2 % poids de SO2 et 29% poids de soufre. Ces fumées sont mélangées à l'absorbant usé extrait de la trémie 9 par la ligne 11 et introduite dans le réacteur-filtre 12. La température d'entrée dans le réacteur est de 790°C.

L'absorbant régénéré est extrait du réacteur-filtre 12 par la ligne 20. Cet absorbant a un débit de 3900 kg/h, un taux de sulfatation de 26% et une température de 680°C.

Le gaz ayant servi à la régénération est extrait du réacteur-filtre 12 par la ligne 17. Il est refroidi à 350°C par l'échangeur 18. Ce gaz a un débit de 8700 kg/h et contient 12 % poids de SO2, 12,7 % poids d'H2S et 25,4 % poids de soufre.

De façon connue, le gaz de régénération et l'absorbant usé doivent être portés à une température comprise entre 600°C et 1000°C pour permettre la réaction de régénération. Dans l'art antérieur, le chauffage est

effectué au moyen d'un échangeur suivi d'un four. De façon avantageuse, selon la présente invention, le chauffage du gaz de régénération est assuré par une combustion partielle d'hydrogène sulfuré qui permet de porter le gaz de régénération à une température supérieure à 1000°C. Le chauffage de l'absorbant usé est obtenu par mélange du gaz et de l'absorbant avant introduction dans l'unité de régénération. Ce moyen de chauffage permet donc de supprimer deux équipements coûteux du circuit de régénération : l'échangeur et le four de préchauffage.

Cet avantage économique est tout à fait intéressant d'autant qu'il n'est pas réalisé au détriment du rendement de régénération ou de tout autre paramètre de fonctionnement de l'installation.

15

## REVENDICATIONS

- 1) Procédé de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration ou de tout gaz contenant des oxydes de soufre, ladite régénération étant simultanée à un filtrage dudit absorbant en atmosphère réductrice, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une combustion partielle d'un gaz de régénération en amont de ladite régénération et en ce que les produits de ladite combustion partielle sont mélangés avec l'absorbant usé avant l'étape de régénération-filtration.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à mélanger un gaz de régénération additif pendant l'étape de régénération-filtration.
  - 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit gaz de régénération comprend de l'hydrogène sulfuré et/ou un hydrocarbure.
  - 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz issus de l'étape de régénération-filtration sont refroidis.
- 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les gaz 20 refroidis sont envoyés vers une unité Claus.
  - 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré issu de l'étape de régénération-filtration est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une unité de stockage.

- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant régénéré est mélangé avec un gaz porteur puis envoyé vers une zone de désulfuration.
- 8) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la régénération est effectuée en présence d'un catalyseur.
  - 9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur utilisé pour la dite étape de régénération comprend de l'oxyde de cuivre et/ou de l'oxyde de cérium.
- 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
   10 caractérisé en ce que l'absorbant usé est fractionné avant son mélange avec le gaz de régénération en au moins deux fractions, certaines desdites fractions étant riches en catalyseur, les autres étant pauvres en catalyseur.
  - 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont directement envoyées vers la zone de régénération.

20

- 12) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites fractions riches en catalyseur sont recyclées vers une zone de désulfuration, et en ce que lesdites fractions pauvres en catalyseur sont séparées en deux flux, l'un étant recyclé vers une zone de désulfuration, l'autre étant envoyé vers la zone de régénération.
- 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'absorbant usé est stocké provisoirement avant d'être mélangé avec le gaz de régénération.
- 25 14) Dispositif de régénération d'absorbant usé issu d'une zone de désulfuration thermique comprenant un moyen de régénération (12) opérant

10

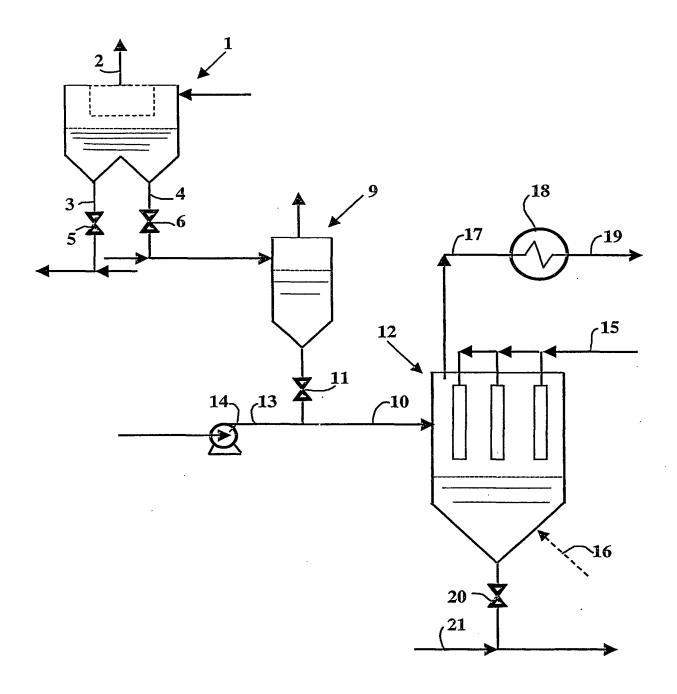
15

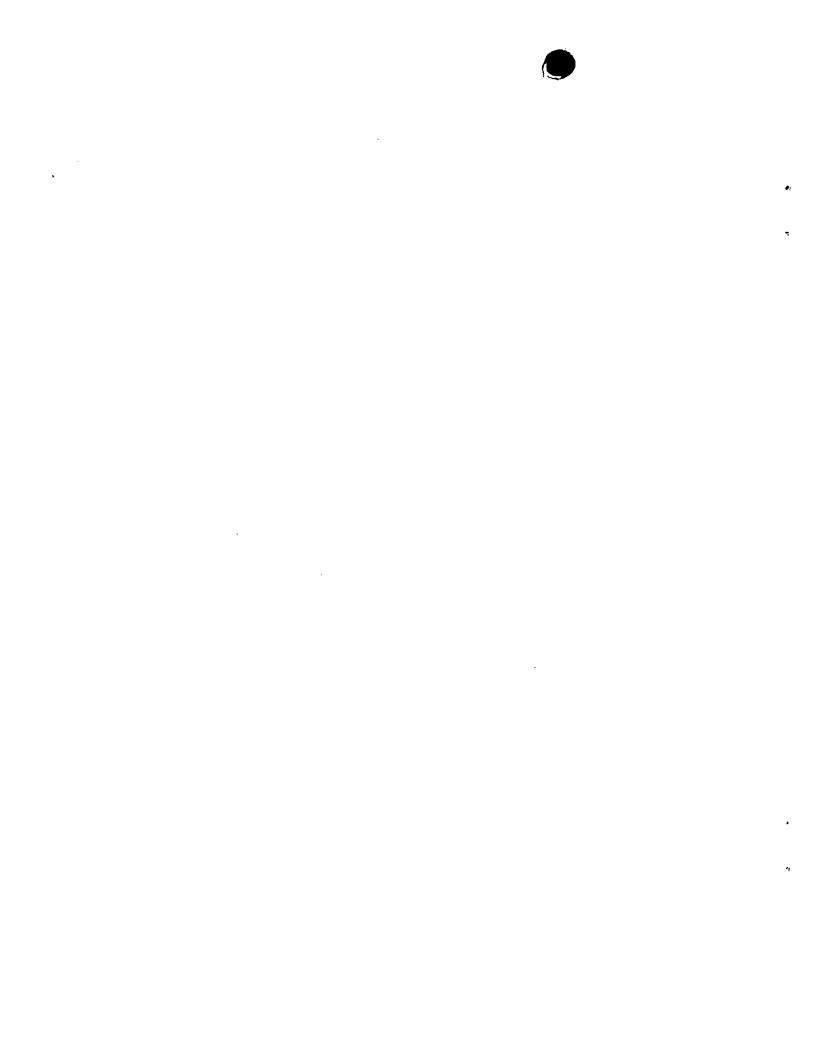
20

25

en atmosphère réductrice par mise en contact d'un gaz de régénération avec l'absorbant usé, associé à un moyen de filtration, ledit moyen (12) comprenant une entrée pour l'absorbant usé, une sortie pour les gaz, une sortie pour l'absorbant régénéré, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen (14) de combustion partielle du gaz de régénération et un moyen de mélange de gaz de régénération avec l'absorbant usé, placés en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).

- 15) Dispositif de régénération selon la revendication 14, caractérisé en ce que le moyen de régénération (12) comprend en outre une entrée additionnelle (16) pour un gaz de régénération.
- 16) Dispositif de régénération selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de refroidissement (18) des gaz sortant du moyen de régénération (12) et dont l'entrée est reliée à la sortie des gaz.
- 17) Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que le moyen de refroidissement (18) comprend une sortie (19) reliée à une entrée d'une unité Claus.
- 18) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen de filtrage (1) destiné à séparer l'absorbant usé des effluents avant leur entrée dans le moyen de régénération-filtration (12), ledit moyen (1) étant disposé en amont du moyen de régénération relativement au sens d'écoulement de l'absorbant.
- 19) Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un moyen (9) destiné à stocker l'absorbant usé, ledit moyen étant disposé en amont de l'entrée d'absorbant usé dans le moyen de régénération (12).







International Application No PCT/FR 01/01700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J20/34 B01D53/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7-801J-801D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	FR 2 730 424 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 14 August 1996 (1996-08-14) cited in the application page 5, line 22 - line 23; claims 1,8 page 5, line 34 - line 35 page 7, line 4 - line 8 page 5, line 7 - line 13 page 7, line 22 - line 25	1,3-9, 13,14, 16-19			
Y	FR 2 587 236 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 20 March 1987 (1987-03-20) cited in the application page 8, line 32 - line 34; claim 9 page 9, line 7 - line 12 claim 1	1,3-8, 13,14, 16-19			

<u></u>	
Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:	"T" later document published after the International filing date
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but died to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filling date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention
citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled
*P* document published prior to the International filing date, but later than the priority date claimed	in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2001	26/09/2001
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hilgenga, K

# INTENATIONAL SEARCH REPORT

		PCT/FR 01/01700					
	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.				
Y	US 6 030 597 A (J.S. BUCHANAN) 29 February 2000 (2000-02-29) column 7, line 46 - line 67 column 11, line 9 - line 15		1,9				
A	US 4 101 641 A (I. POLL) 18 July 1978 (1978-07-18) the whole document		1,14				
A	DE 29 44 754 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 14 May 1980 (1980-05-14)						
А	US 5 229 091 A (J.S. BUCHANAN) 20 July 1993 (1993-07-20)						
Α	US 3 764 665 A (W. GROENENDAAL) 9 October 1973 (1973-10-09)						
	·						
	<u> </u>						

Information on patent family members

International Application No PCT/FR 01/01700

					TK 01/01/00
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2730424	A	14-08-1996	FR DE DE EP ES JP US	2730424 A1 69609092 D1 69609092 T2 0727253 A1 2150080 T3 8290056 A 5730781 A	14-08-1996 10-08-2000 09-11-2000 21-08-1996 16-11-2000 05-11-1996 24-03-1998
FR 2587236	Α	20-03-1987	FR CA DE EP JP JP JP US	2587236 A1 1288215 A1 3664727 D1 0215709 A1 2050768 C 7071616 B 62068527 A 4725417 A	20-03-1987 03-09-1991 07-09-1989 25-03-1987 10-05-1996 02-08-1995 28-03-1987 16-02-1988
US 6030597	Α	29-02-2000	AU EP WO	2213899 A 1060000 A1 9934900 A1	26-07-1999 20-12-2000 15-07-1999
US 4101641	Α	18-07-1978	NL	7605736 A	30-11-1977
DE 2944754	A	14-05-1980	CA DE JP NL	1136384 A1 2944754 A1 55070324 A 7908098 A	30-11-1982 14-05-1980 27-05-1980 07-05-1980
US 5229091	A	20-07-1993	AU CA EP JP SG WO US US US	4103793 A 2118120 A1 0636107 A1 7505856 T 44573 A1 9321107 A1 5591417 A 5458861 A 5514351 A 5547648 A 5728358 A	18-11-1993 28-10-1993 01-02-1995 29-06-1995 19-12-1997 28-10-1993 07-01-1997 17-10-1995 07-05-1996 20-08-1996 17-03-1998
US 3764665		09-10-1973	NL AU AU BE CA CH CS DD DE FR GB IT JP SE SU ZA	7102211 A 319274 B 466494 B 3911672 A 779165 A2 979184 A1 593208 A5 155109 B2 95364 A5 2207515 A1 399876 A1 2127024 A5 1363164 A 947666 B 56031281 B 380507 B 778702 A3 7201048 A	22-08-1972 10-12-1974 30-10-1975 23-08-1973 10-08-1972 09-12-1975 30-11-1977 30-05-1974 05-02-1973 31-08-1972 16-11-1974 13-10-1972 14-08-1974 30-05-1973 20-07-1981 10-11-1975 07-11-1980 25-10-1972

				•)
				1
		-		
·				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J20/34 B01D53/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fols selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J B01D CIB 7

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquets a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

Catégorie °	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication o	no. des revendications visées	
Jaleyone	identification des documents dies, avec, le cas echean, i indication d		IID. des reveridications visces
Υ	FR 2 730 424 A (INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 14 août 1996 (1996-08-14) cité dans la demande page 5, ligne 22 - ligne 23; revendications 1,8 page 5, ligne 34 - ligne 35 page 7, ligne 4 - ligne 8 page 5, ligne 7 - ligne 13 page 7, ligne 22 - ligne 25		1,3-9, 13,14, 16-19
Υ .	FR 2 587 236 A (INSTITUT FRANCAIS PETROLE) 20 mars 1987 (1987-03-20) cité dans la demande page 8, ligne 32 - ligne 34; reven 9 page 9, ligne 7 - ligne 12 revendication 1	·	1,3-8, 13,14, 16-19
X Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documents de familles de bro	evets sont indiqués en annexe
"A" docume consid "E" docume ou apriorité autre c' "O" docume une ex	ont définissant l'état général de la technique, non éré comme particulièrement pertinent unt antérieur, mais publié à la date de dépôt international ès cette date ent pouvant jeter un doute sur une revendication de ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	document ultérieur publié après la date date de priorité et n'appartenenant pat technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'i document particulièrement pertinent; l'être considérée comme nouvelle ou cinventive par rapport au document co document particulièrement pertinent; l'ne peut être considérée comme Impli lorsque le document est associé à un documents de même nature, cette co pour une personne du métier document qui fait partie de la même fa	as à fétat de la omprendre le principe nuention invention revendiquée ne peut comme impliquant une activité naidéré isolément invention revendiquée quant une activité inventive ou plusieurs autres imblalson étant évidente
•	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédilion du présent rapport	de recherche internationale
1	9 septembre 2001	26/09/2001	
Nom et adre	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Hilgenga, K	

# RAPPORT DE RESERVE INTERNATIONALE



		PCT/FR 01	701700
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie <sup>«</sup>	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'Indicationdes passages per	tinents	no. des revendications visées
Υ	US 6 030 597 A (J.S. BUCHANAN) 29 février 2000 (2000-02-29) colonne 7, ligne 46 - ligne 67 colonne 11, ligne 9 - ligne 15		1,9
Α	US 4 101 641 A (I. POLL) 18 juillet 1978 (1978-07-18) le document en entier		1,14
A	DE 29 44 754 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 14 mai 1980 (1980-05-14)		
A	US 5 229 091 A (J.S. BUCHANAN) 20 juillet 1993 (1993-07-20)		
<b>A</b>	US 3 764 665 A (W. GROENENDAAL) 9 octobre 1973 (1973-10-09)		
	<del></del>		
ļ			
İ			
	·	•	
			A · 12

				101/11	01/01/00
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2730424	A	14-08-1996	FR DE DE EP ES	2730424 A1 69609092 D1 69609092 T2 0727253 A1 2150080 T3	14-08-1996 10-08-2000 09-11-2000 21-08-1996 16-11-2000
			JP US	8290056 A 5730781 A	05-11-1996 24-03-1998
FR 2587236	Α	20-03-1987	FR CA DE	2587236 A1 1288215 A1	20-03-1987 03-09-1991
••		•	EP	.3664727 D1 0215709 A1	07-09-1989 25-03-1987
			ĴΡ	2050768 C	10-05-1996
			ĴΡ	7071616 B	02-08-1995
			JР	62068527 A	28-03-1987
			US	4725417 A	16-02-1988
US 6030597	Α	29-02-2000	AU	2213899 A	26-07-1999
			EP	1060000 A1	20-12-2000
			WO	9934900 A1	15-07-1999
US 4101641	Α	18-07-1978	NL 	7605736 A	30-11-1977
DE 2944754	Α	14-05-1980	CA	1136384 A1	30-11-1982
			DE	2944754 A1	14-05-1980
			JP NL	55070324 A 7908098 A	27-05-1980 07-05-1980
					07 03 1980
US 5229091	Α	20-07-1993	AU	4103793 A	18-11-1993
			CA	2118120 A1	28-10-1993
•			EP JP	0636107 A1 7505856 T	01-02-1995 29-06-1995
			SG	44573 A1	19-12-1997
			WO	9321107 A1	28-10-1993
			US	5591417 A	07-01-1997
			US	5458861 A	17-10-1995
			US	5514351 A	07-05-1996
			US US	5547648 A 5728358 A	20-08-1996 17-03-1998
				3720390 K	11-03-1330
US 3764665	A	09-10-1973	NL	7102211 A	22-08-1972
			AT	319274 B	10-12-1974
		•	UA AU	466494 B 3911672 A	30-10-1975 23-08-1973
			BE	779165 A2	10-08-1973
			CA	979184 A1	09-12-1975
			CH	593208 A5	30-11-1977
			CS	155109 B2	30-05-1974
			DD	95364 A5	05-02-1973
			DE ES	2207515 A1 399876 A1	31-08-1972 16-11-1974
			FR	2127024 A5	13-10-1972
			GB	1363164 A	14-08-1974
			ΙT	947666 B	30-05-1973
			JP	56031281 B	20-07-1981
			SE	380507 B	10-11-1975
			SU	778702 A3	07-11-1980 25-10-1072
			ZA	7201048 A	25-10-1972

.